

30 DEC 2004

10/347742
JP03/08822

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

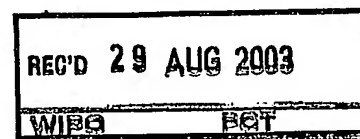
11.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 7月12日

出願番号
Application Number: 特願2002-203595
[ST. 10/C]: [JP2002-203595]



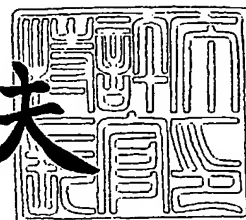
出願人
Applicant(s): 科学技術振興事業団

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

山証平旦 山証駐 2003-2065545

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0317T

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 31/00
B01J 19/12

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県飯塚市伊岐須 1 番九工大宿舍 4-502

【氏名】 孫 勇

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市八幡西区さつき台 1-19-11

【氏名】 宮里 達郎

【特許出願人】

【識別番号】 396020800

【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代理人】

【識別番号】 100087675

【弁理士】

【氏名又は名称】 筒井 知

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 067483

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フラーレン類の分子回転速度測定方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フラーレンまたはフラーレン誘導体の薄膜に電波を吸収させて温度変化に対する電波の強度変化を測定し、或る温度において電波強度が吸収域から非吸収域に急激に変化したときに、そのときの電波の周波数から当該温度におけるフラーレンまたはフラーレン誘導体の回転速度を求めることを特徴とするフラーレンまたはフラーレン誘導体の回転速度の測定方法。

【請求項2】 弾性表面波デバイスの表面から漏れた電波を用いることを特徴とする請求項1に記載のフラーレンまたはフラーレン誘導体の回転速度の測定方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フラーレン類の評価を行なうためにその分子の回転速度（回転数、回転周期）を測定する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ナノテクノロジーは、21世紀の技術革命を秘める未来技術として期待されており、このナノテクノロジーを担うナノ材料として中心的存在の一つがフラーレンである。

フラーレンは、C₆₀（バックミンスターフラーレン）をはじめとする球殻状炭素分子であり、1985年にクロトーとスモーリーにより発見されて以来、新たな研究対象として多くの研究者を引き付けるとともに、その特異な構造に基づく新規な機能性材料の創製が期待され、さまざまな用途開発も試みられている。

【0003】

例えば、超伝導の分野においては、C₆₀結晶の超伝導転移温度が18Kであるのに対して、その化合物のC₆₀HBr₃の超伝導転移温度は一気に117Kに達していることが見出されている。この温度は液体窒素温度を遥かに超えており、超伝導

発生メカニズムの解明や高温超伝導材料の実用化に大きな一歩を踏み出した。また、新エネルギー分野では、フラーレン類は水素を吸蔵する効果があり、燃料電池などの水素貯蔵材料として期待されている。医学や生命科学分野においては、バッキボールと呼ばれるフラーレン分子は、不活性で毒性がなく、非常に小さいので細胞やタンパク質やウイルスなどと相互作用を起こしやすく、しかもさまざまに修飾できるという特性を有するので、新しい薬品の原料や有効成分のキャリアー（運搬屋）として利用でき、現在、これを利用したエイズウイルスを抑える薬や筋萎縮性側索硬化症薬や骨粗鬆症薬などの開発が進んでいる。さらに、電子材料や複合材料などの分野でも広く応用が検討されている。また、如上の応用のほか、環境分野では、排気ガス中にフラーレン類が含有されることが指摘され、環境や人体に与える影響を知るためにも、これらのナノ分子の役割の解明が必要である。

【0004】

これまでに知られた分子とは異なり、 C_{60} に代表されるフラーレンやその誘導体に特に見られる物性上の特徴は、球状またはそれに近い形状から成る分子が全体として回転運動していることであり、そして、この分子の運動状態は、その発揮する機能に大きな影響を与えることが既に証明されている (R.D. Johnson他、"C₆₀ Rotation in the Solid State—Dynamics of a Faceted Spherical Top" Science, 255, (6), 1235-1238 (1992))。例えば、フラーレンやその誘導体の分子間の相互作用が強くなれば、その分子回転速度（回転数）は小さくなる。

【0005】

したがって、上述したような各種分野における応用開発等において、フラーレンやフラーレン誘導体の分子回転速度を知ることは、それらのフラーレン類を評価するのに重要な情報の一つとなる。現在、フラーレン分子の回転速度を評価する方法として核磁気共鳴装置 (NMR) を使う測定法が報告されている (R. Tycko他、"Molecular Dynamics and the Phase Transition in Solid C₆₀" Phys. Rev. Letters, 67, (14), 1886-1889 (1991) : R. Tycko他、"Molecular Orientational Dynamics in Solid C₇₀ : Investigation by One- and Two-dimensional Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance" J. Chem. Phys., 99, (1

9), 7554-7564 (1993))。この装置は高価な上、測定は破壊的で、“その場”での測定は不可能であり、また、測定は真空中で行うので生命科学分野などにおけるフラーレン類の評価に適していない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、比較的簡便で低廉な手段により、フラーレンやフラーレン誘導体の分子回転速度を測定することのできる新しい方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、フラーレン類に電波を吸収させると、そのフラーレン類の分子回転速度（回転数）と電波の周波数とが同期する温度で電波吸収が殆どなくなり電波吸収の大きな変化として観測されることを見出し、この現象を利用することによってフラーレン類の分子回転速度（回転数または回転周期）の測定を可能にしたものである。

【0008】

かくして、本発明に従えば、フラーレンまたはフラーレン誘導体の薄膜に電波を吸収させて温度変化に対する電波の強度変化を測定し、或る温度において電波強度が吸収域から非吸収域に急激に変化したときに、そのときの電波の周波数から当該温度におけるフラーレンまたはフラーレン誘導体の回転速度を求めることを特徴とするフラーレンまたはフラーレン誘導体の回転速度の測定方法が提供される。本発明に従うフラーレンまたはフラーレン誘導体の回転速度の測定法においては、電波として、弾性表面波デバイスの表面から漏れた電波を用いることが特に好ましい。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明が対象とするフラーレンとは、よく知られているように、C₆₀に代表される球殻上の炭素同素体の総称であり、C₆₀以外にC₇₀、C₇₆、C₇₈、C₈₂、C₈₄、C₉₀、C₉₆などが知られている。また、本発明が対象とするフラーレン誘導体とは、上記のごときフラーレンを化学修飾して得られる誘導体であり、例えば

、一般式 $C_n M_x$ で表わすこともできる。ここで、 n は上記から明らかなように、60、70、76、78、82、84、90、96などの整数であり、 M は化学修飾に因る任意の原子、官能基、または分子であり、 x は正の整数となる。本明細書においては、これらのフラーレンおよびフラーレン誘導体をまとめてフラーレン類と称していることもある。

【0010】

以上のようなフラーレンおよびフラーレン誘導体は、極低温度から分子が回転しており、その回転速度（回転数）は、温度が上昇するにしたがって大きくなる。本発明者は、このようなフラーレン類の薄膜に特定周波数の電波を通すと、低温においては電波が吸収されるが、或る温度を超えると急激に電波吸収が観察されなくなることを見出した。

【0011】

これは、フラーレン類はグラファイトと同様に導電性であり、低温では電波とフラーレン類の分子の間に電気的結合が形成されて電波の吸収として観察され、一方、高温においては、フラーレン類の分子の回転数は電波の周波数よりも大きくなるため電波吸収が観測されないためと考えられる。すなわち、電波の吸収域から非吸収域に急激に変化する温度においては、フラーレン類の分子の回転数と電波の周波数が同期しており、本発明は、この事実に基づき、使用している電波の周波数から当該温度におけるフラーレン類の分子回転運動の回転速度（回転数または回転周期）を求めるものである。

【0012】

電波を吸収（通過）させる手段としては、例えば、フラーレン類の薄膜に電極を接触させて高周波をかけるという方法も可能であるが、この方法では電極効果に因り電波吸収の測定精度がよくない。別の方法として、電波の暗室を用い、その反射波を解析することもできるが、大きな部屋で強力な電波を発生させることが必要であり、装置や設備が大がかりになる上、現実には、各種のノイズ電波の影響を受けるので正確な測定が困難となる。

【0013】

したがって、本発明の特に好ましい態様に従えば、フラーレン類に吸収させる

電波として、弾性表面波デバイスの表面から漏れた電波を利用する。弾性表面波デバイスとは、よく知られているように、水晶や LiNbO_3 のような圧電結晶の表面に2組のくし形電極を付けて、一方に電圧を加えると、圧電結晶の表面に弾性表面波(SAW)が発生し、この波を受けた他方の電極に起電力が誘導されるようにした装置であり、電極の形状を適当に設計することにより、電波(表面弾性波)の周波数などを容易に変えることができる。

【0014】

本発明においては、このような弾性表面波デバイスを用い、その圧電結晶の表面と平行にフラーレン類などのサンプル材料を配置するだけでよい。すなわち、電極間を圧電結晶の表面上を伝搬するSAWの一部がサンプル材料によって吸収され、その電波強度の出力／入力比から電波の減衰量を知ることができる。サンプル材料は、電極と非接触であり、正確に電波強度の変化を測定することができる。さらに、測定に用いる装置も簡単に作製または入手できるものである。

以下に、本発明の特徴をさらに具体的に説明するために実施例を示すが、本発明はこの実施例によって制限されるものではない。

【0015】

【実施例】

弾性表面波デバイスの表面から漏れた電波を利用し、 C_{60} フラーレン、 C_{70} フラーレン、炭素ナノチューブ、およびグラファイト結晶について測定を実施した。

図1に測定原理の概念図を示す。厚さ0.5mmの LiNbO_3 圧電結晶(10mm×30mm)のinput電極から所定周波数のパルス電波(幅800ns)を入力した。このパルス電波は一つの固まりとして結晶の表面を伝搬されてoutput電極から回収される。周波数は、50、150、200、250、350、450MHzとした。

結晶表面と平行にサンプル材料をセットすれば、サンプル材料の吸収により電波は減衰される。電波の減衰量は、電波強度の出力／入力比から得られる。測定は、15K～350Kの温度範囲で行なった。

C_{60} と C_{70} はシリコン基板の上に蒸着し、薄膜の厚さは約0.5 μm とした。炭素ナノチューブは炭化珪素結晶面に成長し、厚さは約1 μm とした。グラファイト

トは高配向性炭素結晶 (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) を用いた。サンプル材料のサイズは約10mm×15mm×1mmとした。

【0016】

図2にC₆₀とC₇₀薄膜について測定された電波吸収特性を示す。C₆₀とC₇₀薄膜の吸収特性は同じ傾向を示しており、240K前後に電波の吸収が急激に変化する段差が見える。この段差を形成する左右のバックグラウンドの差は、電波吸収に因るフラーレン分子内のジュールロスによるものである。段差の左側の低温においては、フラーレン分子の回転数(回転速度)は電波の周波数より小さいため、電波とフラーレン分子の間に電氣的結合ができ、吸収として観測される(図2中、電波減衰度は正の領域にある)。一方、段差の右側の高温においては、フラーレン分子の回転数は電波の周波数より大きくなるため、吸収は観測されない(図2中、電波減衰度は負の領域にある)。電波強度が吸収域から非吸収域に急激に変化する段差付近の温度においては、フラーレン分子の回転と電波の周波数とが同期し、この温度でのフラーレン分子の回転周期(回転数:回転速度)は、電波の周波数から求められる。すなわち、図2に示す場合においては、240K付近において、C₆₀の回転数は50MHzであり、C₇₀の回転数は200MHzとなる。

なお、段差の低温側に見られるピークは、C₆₀或いはC₇₀分子に化学的に結合した酸素原子とフラーレン分子間に形成された双極子の緩和吸収によるものであると考えられる。それぞれのフラーレン分子を形成する結合の種類の数に応じて吸収ピークの数が違い、C₆₀は二つ、C₇₀は五つ観測されている。このようにフラーレン分子が酸素原子との間で形成された双極子に緩和吸収が起こることは、従来からも知られており、本発明はこのようなピークを測定することを直接の目的とするものではない。

【0017】

図3は、グラファイト結晶と炭素ナノチューブ膜について同様に測定された電波吸収特性を示すものである。グラファイト結晶や炭素ナノチューブ膜は、炭素原子の結合状態はC₆₀やC₇₀の場合と似ているが、分子回転機構を持たないため、電波の吸収特性にはC₆₀やC₇₀のように段差が見られない。温度の増加に従い緩やかな増加を示しているが、これはグラファイト結晶或いは炭素ナノチューブ

膜の伝導率の温度依存によるものである。このように、本発明の方法は、フラーレン類に特有の分子回転運動を検知し、その回転速度（回転数、回転周期）を知るのに有用である。

【0018】

図4は、本発明に従うC₆₀とC₇₀の回転速度（回転周期）の測定結果を核磁気共鳴（NMR）を用いる測定結果と比較して示すものである。本発明の方法で得られた結果は、従来より提唱されている核磁気共鳴による測定結果とよく一致することがわかる。

【0019】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように本発明に従えば、電波を利用することによってフラーレン類の分子回転運動を検知し、その回転速度（回転数、回転周期）を知ることができる。電波を利用するので、測定は非破壊であり、空気中での測定も可能となり、無機物はもちろんのこと生命体などの分野にフラーレン類を応用する場合においても“その場”での測定が可能である。さらに、本発明の方法を実施するのに特に好ましい装置である弾性表面波デバイスは廉価でコンパクトで持ち運ぶこともできる。しかも高価で複雑な核磁気共鳴測定法による測定精度と同程度のものが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明による測定を模式的に示す図である。

【図2】

本発明により測定されたC₆₀およびC₇₀の電波吸収特性の1例を示す。

【図3】

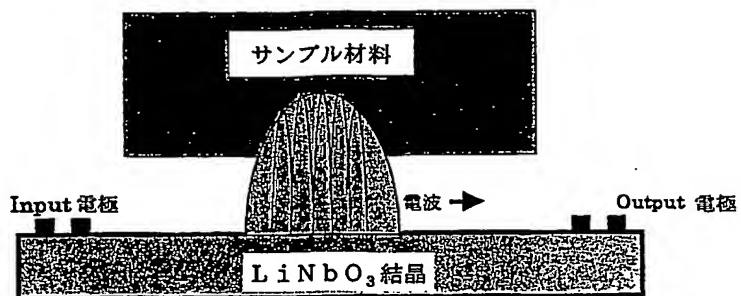
比較のために測定されたグラファイト結晶および炭素ナノチューブ膜の電波吸収特性を示す。

【図4】

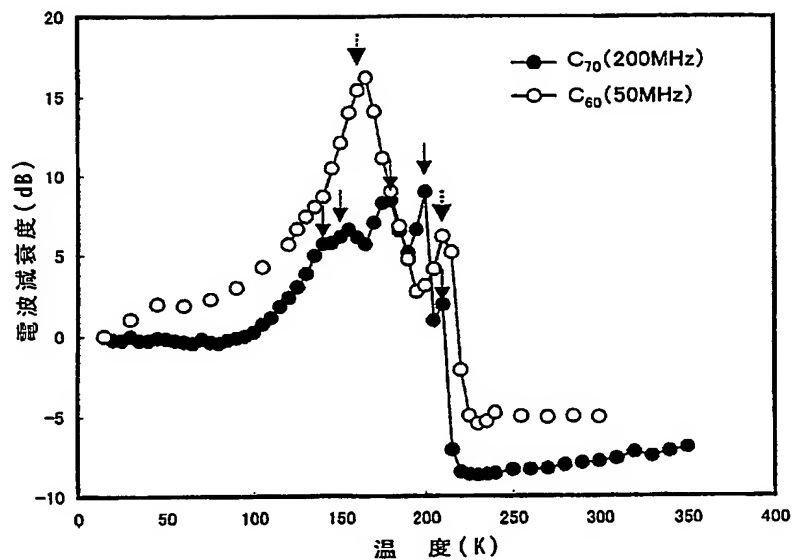
本発明による測定により求められたC₆₀およびC₇₀の分子回転周期を核磁気共鳴を用いる測定結果と比較して示す。

【書類名】 図面

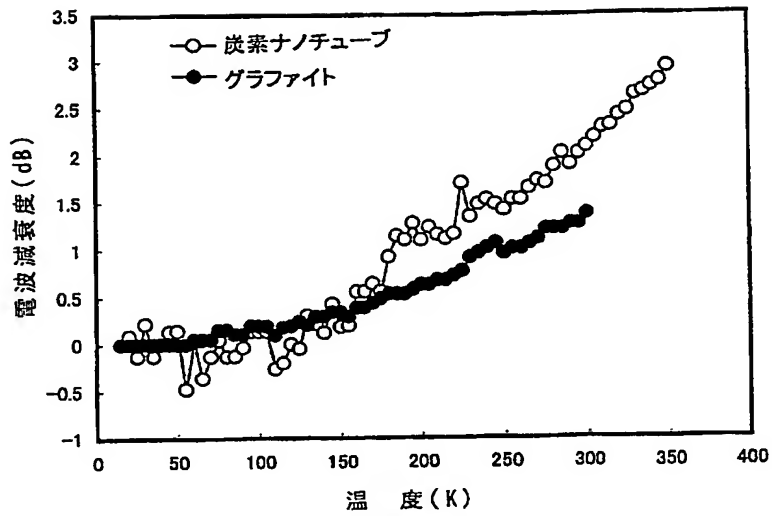
【図 1】



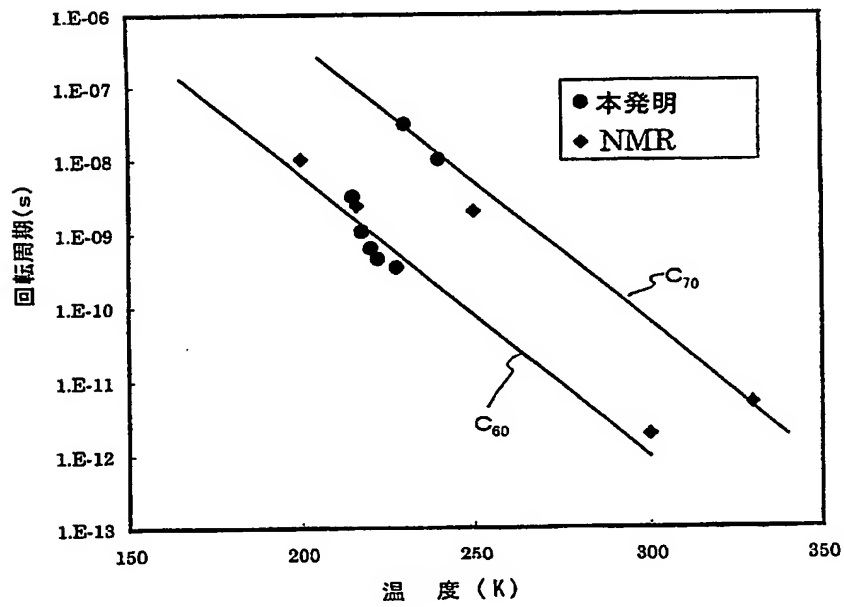
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 比較的簡便で低廉な手段により、フラーレンやフラーレン誘導体の分子回転速度（回転数または回転周期）を測定することのできる方法を提供する。

【解決手段】 フラーレンまたはフラーレン誘導体の薄膜に電波を吸収させて温度変化に対する電波の強度変化を測定し、或る温度において電波強度が吸収域から非吸収域に急激に変化したときに、そのときの電波の周波数から当該温度におけるフラーレンまたはフラーレン誘導体の回転速度を求める。電波として弾性表面波デバイスの表面から漏れた電波を用いることが好ましい。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-203595
受付番号	50201021911
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 7月15日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 7月12日
-------	-------------

次頁無

特願 2002-203595

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[396020800]

1. 変更年月日

1998年 2月24日

[変更理由]

名称変更

住 所

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏 名

科学技術振興事業団